

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SHIONO, Mikio et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: July 9, 2003 Examiner:  
For: SEMICONDUCTOR PRESSURE SENSOR

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

July 9, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

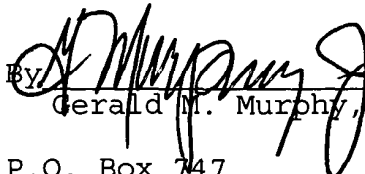
| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u>  |
|----------------|------------------------|---------------|
| JAPAN          | 2002-201366            | July 10, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/ka  
0171-0988P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

SHIMIZU, MICHIO et al.  
July 9, 2003  
0171-0988P  
BSKA, LLP  
703-205-8000  
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-201366

[ST.10/C]:

[JP2002-201366]

出願人

Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3009554

【書類名】 特許願

【整理番号】 14109

【提出日】 平成14年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩野 巳喜男

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 福田 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体圧力センサ装置

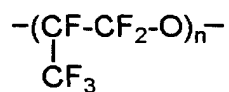
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャビティを有するハウジング、該キャビティ内部にマウントされた圧力検出用半導体センサチップ、圧力検出信号を導出するリード、前記センサチップと前記リードとを電氣的に接続するボンディングワイヤを具備し、前記センサチップのセンシング部、前記リード、前記ボンディングワイヤが電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で被覆保護された半導体圧力センサ装置において、前記フッ素系ゲル材料は、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1 / 4 コーン使用）で規定される針入度が 3 0 ～ 6 0 であり、かつガラス転移温度が - 4 5 ℃ 以下であり、更に、2 3 ℃ におけるガソリン飽和膨潤率が 7 重量 % 以下であることを特徴とする半導体圧力センサ装置。

【請求項 2】 前記フッ素系ゲル材料が、下記（A）～（E）成分を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体圧力センサ装置。

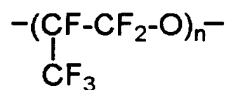
（A）分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 1 0 0 重量部

【化 1】



（B）分子鎖片末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物 4 0 ～ 1 6 0 重量部

【化 2】



（C）1 分子中にヒドロシリル基を 2 個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物

（A）成分及び（B）成分に含まれる全アルケニル基に対してヒドロシリル基が 0. 8 ～ 1. 2 当量となる量

（D）触媒量の白金族化合物

## (E) 無官能パーフルオロポリエーテル

(A) 成分と (B) 成分の合計量 1 0 0 重量部に対して 4 0 重量部以下

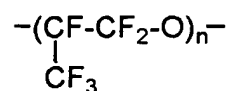
【請求項 3】 キャビティを有するハウジング、該キャビティ内部にマウントされた圧力検出用半導体センサチップ、前記ハウジングにインサート成形された圧力検出信号を導出するリード、前記センサチップと前記リードとを電氣的に接続するボンディングワイヤを具備する半導体圧力センサ装置において、前記センサチップのセンシング部を露出させた状態で少なくとも前記リードとその周辺部が電気絶縁性のフッ素系ゴム材料で被覆されていると共に、該フッ素系ゴム材料及び前記センサチップのセンシング部が電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で被覆され、前記ボンディングワイヤは前記フッ素系ゴム材料及び前記フッ素系ゲル材料により被覆されており、前記フッ素系ゴム材料は、J I S K 6 2 5 3 による硬さが 5 ～ 3 5 のゴム材料であり、前記フッ素系ゲル材料は、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1 / 4 コーン使用）で規定される針入度が 3 0 ～ 6 0 であり、更に前記フッ素系ゴム材料及び前記フッ素系ゲル材料が共にガラス転移温度が - 4 5 ℃ 以下であり、かつ 2 3 ℃ におけるガソリン飽和膨潤率が 7 重量 % 以下であることを特徴とする半導体圧力センサ装置。

【請求項 4】 前記半導体センサチップの前記ハウジングに対するマウント部分も前記フッ素系ゴム材料で被覆されていることを特徴とする請求項 3 記載の半導体圧力センサ装置。

【請求項 5】 前記フッ素系ゴム材料が、下記 (A)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G) 成分を含有する硬化性組成物の硬化物であり、前記フッ素系ゲル材料が、下記 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 成分を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の半導体圧力センサ装置。

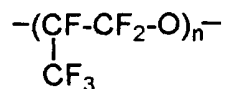
(A) 分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 1 0 0 重量部

【化 3】



(B) 分子鎖片末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物 40～160重量部

【化4】



(C) 1分子中にヒドロシリル基を2個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物  
全アルケニル基に対してヒドロシリル基が0.8～1.5当量となる量

(D) 触媒量の白金族化合物

(E) 無官能パーフルオロポリエーテル

(A) 成分と(B)成分の合計量100重量部に対して40重量部以下

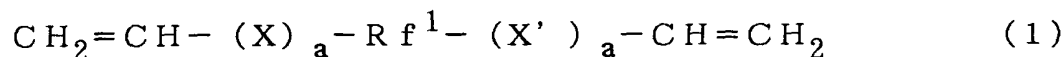
(F) 疎水性微粉末シリカ 1～5重量部

(G) 1分子中にトリアルコキシシリル基及び／又はエポキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物 0.1～3.0重量部

【請求項6】 前記フッ素系ゴム材料が、(H)成分としてカルボン酸無水物を上記(A)成分100重量部に対して0.1～0.5重量部含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする請求項5記載の半導体圧力センサ装置。

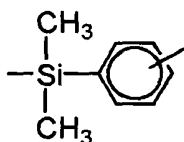
【請求項7】 前記(A)成分が、下記一般式(1)で示される側鎖を有する鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物であることを特徴とする請求項2、5又は6記載の半導体圧力センサ装置。

(A) 下記一般式(1)：



[式中、Xは、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (式中、Yは、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

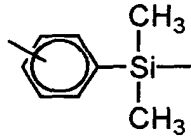
【化5】



で表される二価の基であり、 $\text{R}^1$ は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。)で表される二価の基であり、 $\text{X}'$ は、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}$

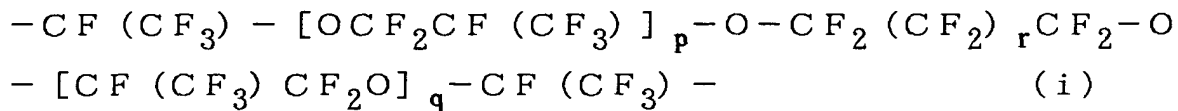
$\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'$  - (式中、 $\text{Y}'$  は、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

【化 6】



で表される二価の基であり、 $\text{R}^1$ は上記と同じである。) で表される二価の基であり、 $a$ は独立に0又は1であり、

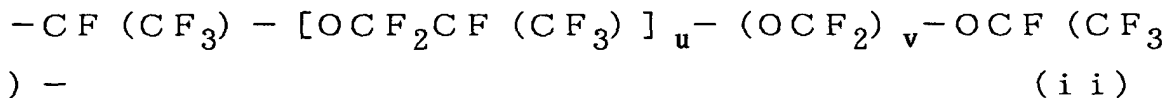
$\text{Rf}^1$ は、下記一般式 (i) :



(式中、 $p$ 及び $q$ は1以上の整数であって、かつ、 $p$ と $q$ の和の平均は2~200である。また、 $r$ は0~6の整数である。)、

又は

下記一般式 (ii) :



(式中、 $u$ は1~200の整数、 $v$ は1~50の整数である。)

で表される二価の基である。]

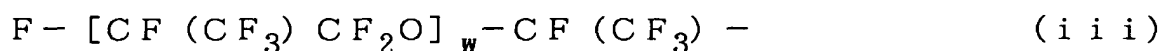
【請求項 8】 前記 (B) 成分が、下記一般式 (2) で示される側鎖を有する鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物であることを特徴とする請求項 2、5~7 のいずれか 1 項記載の半導体圧力センサ装置。

(B) 下記一般式 (2) :



[式中、 $\text{X}'$  及び  $a$  は上記と同じであり、

$\text{Rf}^2$ は、下記一般式 (iii) :

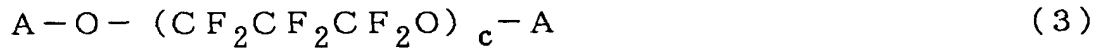


(式中、 $w$ は1以上の整数であり、かつ上記 (A) 成分の  $\text{Rf}^1$  基に関する  $p+q$  (平均) 及び  $r$  の和、並びに  $u$  及び  $v$  の和のいずれの和よりも小さい。) ]



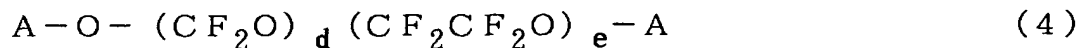
【請求項 9】 前記 (E) 成分が、下記一般式 (3) ～ (5) で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無官能パーフルオロポリエーテルであることを特徴とする請求項 2、5 ～ 7 のいずれか 1 項記載の半導体圧力センサ装置。

下記一般式 (3) :



(式中、A は独立に式： $CF_3-$ 、 $C_2F_5-$ 又は $C_3F_7-$ で表わされる基であり、c は 1 ～ 200 の整数であり、かつ前記 (A) 成分の  $Rf^1$  基に関する  $p+q$  (平均) 及び  $r$  の和、 $s+t$  (平均) 及び  $r$  の和、並びに  $u$  及び  $v$  の和のいずれの和よりも小さい。)

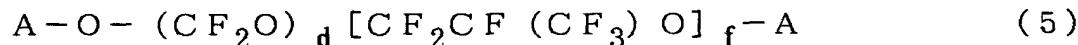
下記一般式 (4) :



(式中、A は上記と同じであり、 $d$  及び  $e$  はそれぞれ 1 ～ 200 の整数であり、かつ  $d$  と  $e$  の和は、前記 (A) 成分の  $Rf^1$  基に関する  $p+q$  (平均) 及び  $r$  の和、 $s+t$  (平均) 及び  $r$  の和、並びに  $u$  及び  $v$  の和のいずれの和以下である。)

及び

下記一般式 (5) :



(式中、A は上記と同じであり、 $d$  及び  $f$  はそれぞれ 1 ～ 200 の整数であり、かつ  $d$  と  $f$  の和は、前記 (A) 成分の  $Rf^1$  基に関する  $p+q$  (平均) 及び  $r$  の和、 $s+t$  (平均) 及び  $r$  の和、並びに  $u$  及び  $v$  の和のいずれの和以下である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧力検出用半導体センサチップを樹脂製ハウジングにマウントし、該センサチップ及び電氣的接続部をフッ素系材料で被覆保護した半導体圧力センサ装置に関し、特に、ガソリン蒸気や腐食性ガス環境下における動作信頼性、耐

久寿命を向上させた半導体圧力センサ装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、自動車用エンジンの吸気圧力及び排気圧力の測定、自動二輪車用エンジンの排気ガス圧力の測定等に半導体圧力センサ装置が使用されている。例えば、自動車におけるエンジン吸気圧測定用の圧力センサ装置においては、圧力検出要素としてピエゾ抵抗効果を利用した半導体圧力センサチップを用いることが一般的である。この種の半導体圧力センサチップは、ピエゾ抵抗効果を有した材料よりなるダイヤフラムの変形に応じた抵抗値変化を電気信号として検出するようになっている。このような半導体圧力センサ装置においては、半導体圧力センサチップを樹脂製ハウジングに設けられたキャビティ内部にマウントする構成になっており、例えば、該キャビティ内部に対し、半導体圧力センサチップは直接又はガラス台座を介して接着剤等によりマウントされており、当該センサチップと樹脂製ハウジングにインサート成形されたリードとの間をボンディングワイヤによって電氣的に接続された構成にすることが行われている。

【 0 0 0 3 】

また、この種の半導体圧力センサ装置においては、圧力変化や温度変化を受けるだけでなく、ガソリン蒸気、水蒸気、酸性排気ガス等の雰囲気気に曝されるので、該半導体圧力センサ装置を電氣的、機械的、熱的及び化学的に保護することを目的として前記キャビティ内部を電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で充填封止することが不可欠になっている。

【 0 0 0 4 】

このようなフッ素系ゲル材料で封止保護された半導体圧力センサ装置としては、フロロシリコン系ゲル材料を使用するもの（特許第 2 5 2 5 4 3 3 号、特開 2 0 0 1 - 1 5 3 7 4 6 号公報）、パーフルオロポリエーテル系ゲル材料を使用するもの（特開 2 0 0 1 - 9 9 7 3 7 号、特開 2 0 0 1 - 1 5 3 7 4 6 号、特開 2 0 0 1 - 3 0 4 9 9 9 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 1 6 7 3 号公報）が提案されている。これらの中で特開 2 0 0 1 - 1 5 3 7 4 6 号公報では、負圧時又は高温時のゲル材料内からの気泡発生を防止する方法として、20℃におけるガソリン飽

和膨潤率が7重量%以下であり、かつJ I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1／4コーン使用）で規定される針入度が10～30であるゲル材料の使用を提案している。また、特開2001-304999号公報では、低温環境での応力上昇によるセンサ特性の悪化及び耐薬品性の低下を防止する方法として、ガラス転移温度が-30℃以下のゲル材料又はゴム材料の使用を提案している。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特性を有する低針入度フッ素系ゲル材料で充填封止した前記半導体圧力センサ装置の場合でも、ゲル材料内からの気泡発生は抑制できるものの、特に、負圧時又は低温時（0℃以下）においてゲル材料の密着力不足により、例えば金メッキされたリード表面、樹脂製ハウジングのキャビティ内壁面等の一部から前記ゲル材料が剥離することがあり、その剥離部分に凝縮液体成分が蓄積して気泡発生源となることがあった。そこから発生した気泡は、温度変化や圧力変化を受けると成長又は移動して、ゲル材料にクラックを発生させたりボンディングワイヤを切断したりして、絶縁保護機能だけでなくセンサ機能自身も喪失することがある。一方、20℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量%以下、ガラス転移温度が-30℃以下であるフッ素系ゲル材料で充填封止したものでも、該ゲル材料の針入度が高い場合、0℃以下の低温状態で長期間に亘って圧力サイクル変化を受けると、ゲル材料内の気泡生成に始まり最終的に液状化し、キャビティ内からその一部が流出してしまい、絶縁保護機能に支障が生じることがある。

## 【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、フッ素系ゲル材料で封止保護された半導体圧力センサ装置であって、圧力変化や温度変化を受けだけでなく、ガソリン蒸気、水蒸気、酸性排気ガス等の雰囲気曝される使用条件下でも保護材料内の気泡生成が抑制され、それにより動作信頼性、耐久寿命が向上した半導体圧力センサ装置を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を行い、23℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量%以下、ガラス転移温度が-45℃以下であるフッ素系ゲル材料を見出し、該ゲル材料を使用して硬さと気泡生成の関係及び液状化現象との関連を検討した。その結果、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1/4コーン使用）で規定される針入度が30～60であれば、密着力不足による気泡の発生、並びに低温時（特に0℃以下）の圧力サイクルにおける気泡発生に起因する液状化を防止できることを知見した。

#### 【0008】

従って、本発明は、第1に、キャビティを有するハウジング、該キャビティ内部にマウントされた圧力検出用半導体センサチップ、圧力検出信号を導出するリード、前記センサチップと前記リードとを電氣的に接続するボンディングワイヤを具備し、前記センサチップのセンシング部、前記リード、前記ボンディングワイヤが電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で被覆保護された半導体圧力センサ装置において、前記フッ素系ゲル材料は、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1/4コーン使用）で規定される針入度が30～60であり、かつガラス転移温度が-45℃以下であり、更に、23℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量%以下であることを特徴とする半導体圧力センサ装置を提供する。

#### 【0009】

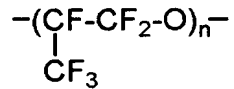
当該ゲル材料の針入度が前記範囲内にあれば、ゲル材料の負圧時又は低温時の密着力不足に起因する気泡発生及び低温での圧力サイクル時の気泡発生を防止することができる。更に、前記フッ素系ゲル材料により被覆された部分の近傍、即ち、センサチップのセンシング部、ボンディングワイヤ、及びボンディングワイヤとセンサチップあるいはリードとの接続部周辺から気泡が発生しないので、気泡発生に起因する絶縁機能の低下やボンディングワイヤの断線等の問題を防止することができる。

#### 【0010】

ここで、フッ素系ゲル材料としては、ヘキサフロロプロピレンオキサイドの重合体を主成分ポリマーとする硬化性組成物の硬化物を採用でき、下記（A）～（E）成分を含有する硬化性組成物の硬化物であることが好ましい。

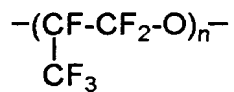
(A) 分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 1 0 0 重量部

【化 7】



(B) 分子鎖片末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物 4 0 ~ 1 6 0 重量部

【化 8】



(C) 1 分子中にヒドロシリル基を 2 個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物

(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる全アルケニル基に対してヒドロシリル基が 0. 8 ~ 1. 2 当量となる量

(D) 触媒量の白金族化合物

(E) 無官能パーフルオロポリエーテル

(A) 成分と (B) 成分の合計量 1 0 0 重量部に対して 4 0 重量部以下

【0 0 1 1】

該ゲル材料は、ガラス転移温度が - 4 5 ℃ 以下 (脆化温度 - 2 0 ℃ 以下) であり、更に、2 3 ℃ におけるガソリン飽和膨潤率が 7 重量 % 以下である。

【0 0 1 2】

なお、ガラス転移温度は、(E) 成分の無官能パーフルオロポリエーテルの種類と添加量の選択により低下させることができ、低温負圧時の密着力不足に起因する気泡発生、低温時の応力上昇によるセンサ特性の低下を抑制できる。

【0 0 1 3】

一方、ゲル材料中の気泡の発生は、リードが樹脂製ハウジングにインサート成形されている場合、ハウジングとリードとの空隙に閉じこめられた空気が、熱や圧力によってゲル材料内に出てくることによっても起こる可能性がある。

【0 0 1 4】

本発明は、第 2 に、このようなメカニズムで発生してくる気泡に対しても、そ

の発生を抑制する目的で、キャビティを有するハウジング、該キャビティ内部にマウントされた圧力検出用半導体センサチップ、前記ハウジングにインサート成形された圧力検出信号を導出するリード、前記センサチップと前記リードとを電氣的に接続するボンディングワイヤを具備する半導体圧力センサ装置において、前記センサチップのセンシング部を露出させた状態で少なくとも前記リードとその周辺部が電気絶縁性のフッ素系ゴム材料で被覆されていると共に、該フッ素系ゴム材料及び前記センサチップのセンシング部が電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で被覆され、前記ボンディングワイヤは前記フッ素系ゴム材料及び前記フッ素系ゲル材料により被覆されており、前記フッ素系ゴム材料は、J I S K 6 2 5 3 による硬さが5～35のゴム材料であり、前記フッ素系ゲル材料は、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1／4コーン使用）で規定される針入度が30～60であり、更に前記フッ素系ゴム材料及び前記フッ素系ゲル材料が共にガラス転移温度が－45℃以下であり、かつ23℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量％以下であることを特徴とする半導体圧力センサ装置を提供する。

## 【0015】

ここで、前記フッ素系ゴム材料の硬さを5～35の範囲にしたのは、5未満であると高温負圧時の気泡発生に対する抑制効果が不十分であり、35を超えると圧力変化や温度変化に追従できず、被覆面から剥離したり、ボンディングワイヤを切断することがあるためである。

## 【0016】

本発明によれば、リード及びその周辺部を被覆するフッ素系ゴム材料が、比較的高い弾性率の材料から構成されていることから、ハウジングとリードとの空隙から気泡が発生することを抑制できる。なお、センサチップのセンシング部は比較的低い弾性率の材料から構成されたフッ素系ゲル材料にて被覆されているから、センシング機能を阻害されることもない。

## 【0017】

またこの場合、前記半導体センサチップの前記ハウジングに対するマウント部分も前記フッ素系ゴム材料で被覆することができる。

## 【0018】

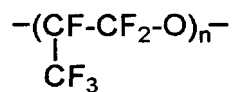
この発明によれば、半導体センサチップの前記ハウジングに対するマウント部分も、前記フッ素系ゴム材料で被覆されていることになるから、そのマウント部からの気泡発生を防止することができる。

【 0 0 1 9 】

前記フッ素系ゴム材料が、下記（A）、（C）、（D）、（E）、（F）、（G）成分を含有する硬化性組成物の硬化物であり、前記フッ素系ゲル材料が、下記（A）、（B）、（C）、（D）、（E）成分を含有する硬化性組成物の硬化物であることが好ましい。

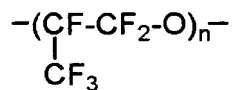
（A）分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 1 0 0 重量部

【化 9】



（B）分子鎖片末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物 4 0 ～ 1 6 0 重量部

【化 1 0】



（C）1分子中にヒドロシリル基を2個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物  
全アルケニル基に対してヒドロシリル基が0.8～1.5当量となる量

（D）触媒量の白金族化合物

（E）無官能パーフルオロポリエーテル

（A）成分と（B）成分の合計量100重量部に対して40重量部以下

（F）疎水性微粉末シリカ 1 ～ 5 重量部

（G）1分子中にトリアルコキシシリル基及び／又はエポキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物 0.1 ～ 3.0 重量部

【 0 0 2 0 】

このように、フッ素系ゴム材料としては、フッ素系ゲル材料と同じくヘキサフロロプロピレンオキサイドの重合体を主成分ポリマーとする硬化性組成物の硬化

物を採用できる。該ゴム材料のガラス転移温度は $-45^{\circ}\text{C}$ 以下（脆化温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下）であり、 $23^{\circ}\text{C}$ におけるガソリン飽和膨潤率は7重量%以下である。前記ゲル材料と同様、ガラス転移温度は（E）成分の無官能パーフルオロポリエーテルの種類と添加量の選択により低下させることができる。更に、前記フッ素系ゴム材料はカルボン酸無水物を含有していてもよい。これを含むフッ素系ゴム材料を使用した場合、被覆材料との接着力が強化されるのでハウジングとリードとの空隙から気泡が発生することをより効果的に防止できる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について図面を用いて具体的に説明する。なお、以下の各実施形態においては、本発明の半導体圧力センサ装置（以下、センサ装置）をガソリン蒸気、水蒸気、排気ガス、軽油等が含まれる環境にて使用される自動車のエンジン吸気圧測定用圧力センサ装置に適用した例について説明する。

【0022】

第1実施形態

図1は、本実施形態に係るセンサ装置を要部で切断した状態の縦断面図を示すものである。

図1において、樹脂製ハウジング1は、例えばフィラーが充填されたエポキシ樹脂やPPS（ポリフェニレンサルファイド）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）等の樹脂よりなるもので、後述する半導体センサチップ2をマウントするためのキャビティ3が形成されている。

【0023】

上記樹脂製ハウジング1には、銅などの導電材料よりなる複数本のインサートピン4（本発明でいうリードに相当）がインサート成形により一体的に設けられており、これらインサートピン4のうち所定の4本は、上記キャビティ3の底面における四隅部に露出した状態となるように配置されている。この場合、インサートピン4の露出部分は、金メッキが施されることにより、ボンディングパッド4aとして機能するように構成されている。

【0024】



上記半導体センサチップ（以下、センサチップと略称）2は、ピエゾ抵抗効果を利用した周知構成のもので、その上面にセンシング部としてのダイヤフラム2a及び図示しない拡散抵抗などを備えた構成となっている。

## 【0025】

このセンサチップ2は、上記キャビティ3の底面にガラス台座5を介して、例えばフロロシリコン系又は後述するパーフルオロポリエーテル系の接着剤5aによりダイボンディングされると共に、インサートピン4のボンディングパッド4aに対し金やアルミニウム等のボンディングワイヤ6を介して電氣的に接続されている。

## 【0026】

上記キャビティ3内には、センサチップ2及びボンディングワイヤ6の保護、電氣的な絶縁性の確保、並びに防食などを図るための保護材料7としてのゲル材料が、センサチップ2及びボンディングワイヤ6を埋めるように充填されている。この保護材料7によりセンサチップ2のセンシング部（ダイヤフラム2a及び上記拡散抵抗）、ボンディングワイヤ6、センサチップ2とボンディングワイヤ6との接続部、及びインサートピン4とボンディングワイヤ6との接続部が、被覆保護されている。

## 【0027】

この場合、本発明は、上記保護材料としてのゲル材料に、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1／4コーン使用）で規定される針入度が30～60であり、かつガラス転移温度が－45℃以下であり、更に、23℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量%以下であるフッ素系ゲル材料を使用するものである。

## 【0028】

即ち、上記のように構成されたセンサ装置は、そのキャビティ3が自動車におけるエンジン吸気路と連通した状態で配置される。このため、センサ装置とその保護材料は、圧力変化や温度変化を受けるだけでなく、ガソリン蒸気、水蒸気、酸性排気ガス等の雰囲気曝されるが、該ゲル状硬化物においては、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1／4コーン使用）で規定される針入度が30～60であり、かつガラス転移温度が－45℃以下であり、かつ23℃におけるガソリン飽

和膨潤率が7重量%以下であるため、ゲル材料の負圧時又は低温時の密着力不足に起因する気泡発生及び低温での圧力サイクル時の気泡発生を防止することができる。更に、前記ゲル材料により被覆された部分の近傍、即ち、センサチップ2のセンシング部、ボンディングワイヤ6、及びボンディングワイヤ6とセンサチップ2あるいはリード5との接続部周辺から気泡が発生しないので、絶縁機能の低下やボンディングワイヤ6の断線等の問題を防止することができ、高い動作信頼性を有するセンサ装置が実現できる。

## 【0029】

ここで、上記針入度は30～60、特に30～50であることが好ましく、ガラス転移温度は-90～-45℃、特に-90～-50℃であることが更に好ましく、ガソリン飽和膨潤率は7重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。なお、ガソリン飽和膨潤率の下限に制限はないが、通常0.5重量%以上である。

## 【0030】

## 第2実施形態

上記第1実施形態は、保護材料として1種類の材料（フッ素系ゲル）より構成したものであるが、第2実施形態は、架橋密度の違いによって弾性率が異なる2種類の材料により保護材料を構成したところが上記第1実施形態と相違する。なお、上記第1実施形態と同一部分には、同一符号を付して説明を簡略化する。

## 【0031】

図2は本実施形態に係るセンサ装置の要部縦断面図を示すものである。この装置では、センサチップ2及びボンディングワイヤ6を被覆するためにキャビティ3に充填された保護材料7が、下層側（キャビティ3の底面側）の第1の保護材料7aとこの第1の保護材料7aよりも上層側（キャビティ3の開口部側）の第2の保護材料7bとの二層構造になっている。

## 【0032】

下層側の第1の保護材料7aは、電気絶縁性を有しかつ比較的高い弾性率（デュロメータA硬さ5～35）のフッ素系の接着性ゴム材料により構成されたものを採用できる。

## 【 0 0 3 3 】

この第 1 の保護材料 7 a はセンサチップ 2 のセンシング部を露出させた状態で、インサートピン 4 のキャビティ 3 内での露出部分（ボンディングパッド 4 a）及びその周辺部、ガラス台座 5、並びに、ボンディングワイヤ 6 とパッド 4 a との接続部を覆うように設けられている。

## 【 0 0 3 4 】

また、上層側の第 2 の保護材料 7 b は電気絶縁性を有しかつ比較的低い弾性率を有する材料により構成されたもので、上記第 1 実施形態の保護材料 7 と同様の針入度を有するフッ素系のゲル材料を採用できる。

## 【 0 0 3 5 】

この第 2 の保護材料 7 b は、前記第 1 の保護材料 7 a、センサチップ 2 のセンシング部及び側面部、並びに、ボンディングワイヤ 6 とセンサチップ 2 との接続部を覆うように設けられている。こうして、ボンディングワイヤ 6 は第 1 及び第 2 の保護材料 7 a、7 b により被覆保護されている。

## 【 0 0 3 6 】

このように、本実施形態においては、キャビティ 3 へ保護材料 7 をフル充填することによって、第 1 の保護材料 7 a が、センサチップ 2 のセンシング部を露出させた状態で少なくともインサートピン 4 及びその周辺部を覆い、第 2 の保護材料 7 b が、センサチップ 2 のセンシング部を覆い、更に、ボンディングワイヤ 6 が第 1 及び第 2 の保護材料 7 a、7 b により被覆保護される。この保護材料の充填は上記第 1 実施形態と同様に、塗布、熱硬化によりなされる。

## 【 0 0 3 7 】

かかる二層構造においては、第 1 の保護材料 7 a を形成するゴム組成物は、上記キャビティ 3 に第 2 の保護材料 7 b を形成する硬化性組成物を注入する前に硬化していてもよいし、未硬化であってもよいが、第 1 の保護材料 7 a と第 2 の保護材料 7 b との接触界面から気泡が発生することを防止する上では、上記ゴム組成物を硬化させる前に第 2 の保護材料 7 b を形成する硬化性組成物を注入した後、同時に熱硬化させることが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

ここで、本実施形態の保護材料 7、即ち第 1 及び第 2 の保護材料 7 a、7 b も上記第 1 実施形態と同様、ガラス転移温度は $-45^{\circ}\text{C}$ 以下（脆化温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下）であり、 $23^{\circ}\text{C}$ におけるガソリン飽和膨潤率は 7 重量%以下のものであり、それらの好適範囲も同様である。

【0039】

そのため、本実施形態においても環境中のガソリンや水分等による高温負圧時の保護材料 7 内からの気泡発生、保護材料 7 b（ゲル材料）の負圧時又は低温時の密着力不足に起因する気泡発生を防止することができる。

【0040】

また、樹脂製ハウジング 1 にインサートピン 4 がインサート成形された構成においては、樹脂製ハウジング 1 とインサートピン 4 との間に生ずる空隙に微量の空気が閉じ込められた状態になることがある。そのため、上記空間に閉じ込められた空気が、熱や圧力によって保護材料内に出てくることによって気泡が発生する可能性がある。

【0041】

この場合、本実施形態では、上記空隙を覆った状態の第 1 の保護材料 7 a が比較的高い弾性率の材料から構成されているので、上記空隙から気泡が発生する事態を効果的に抑制できることになる。

【0042】

また、第 1 の保護材料 7 a はセンサチップ 2 のダイヤフラム 2 a を露出させた状態で設けられ、そのダイヤフラム 2 a は比較的低弾性率の低いゲル材料よりなる第 2 の保護材料 7 b により覆われているから、センサチップ 2 によるセンシング機能が阻害されることなく、良好な絶縁保護機能が得られる。

【0043】

上記第 2 実施形態においては、第 1 の保護材料 7 a は、少なくともインサートピン 4 及びその周辺部を覆うように設けられていればよい。更に、第 1 の保護材料 7 a と第 2 の保護材料 7 b との間に、それら保護材料 7 a 及び 7 b の中間レベルの硬さを持つ第 3 の層が存在していてもよい。この場合、第 3 の層におけるガラス転移温度は $-45^{\circ}\text{C}$ 以下（脆化温度 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下）であり、 $23^{\circ}\text{C}$ における

ガソリン飽和膨潤率は7重量%以下のものとする。

【0044】

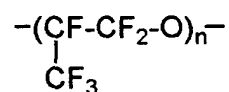
また、上記実施形態においては、本発明を自動車におけるエンジン吸気圧測定用の半導体圧力センサ装置に適用したものとして説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。使用温度範囲が広く、耐薬品性、耐溶剤性が必要とされるものにも適用可能であり、ガソリンや軽油等を用いる内燃機関の吸気系統あるいは排気系統の圧力を検出する圧力センサ装置として広く適用できるものである。また、本発明の半導体圧力センサは、上記実施形態のような検出部がダイヤフラム式のものに限定されるものではなく、例えば、静電容量式のもの、圧電素子を用いたもの等にも適用可能である。

【0045】

ここで、上記フッ素系ゲル材料、フッ素系ゴム材料について更に詳述すると、前記フッ素系ゴム材料は、J I S K 6 2 5 3による硬さが5～35、特に5～30のゴム材料であり、前記フッ素系ゲル材料は、J I S K 2 2 2 0稠度試験法（1/4コーン使用）で規定される針入度が30～60であり、更に前記フッ素系ゴム材料及び前記フッ素系ゲル材料が共にガラス転移温度が-45℃以下であり、かつ23℃におけるガソリン飽和膨潤率が7重量%以下であるが、フッ素系ゲル材料としては、下記（A）～（E）成分を含有する硬化性組成物の硬化物が好適である。

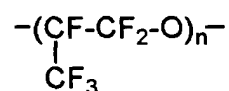
（A）分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 100重量部

【化11】



（B）分子鎖片末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物 40～160重量部

【化12】



(C) 1分子中にヒドロシリル基を2個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物

(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる全アルケニル基に対してヒドロシリル基が0.8～1.2当量となる量

(D) 触媒量の白金族化合物

(E) 無官能パーフルオロポリエーテル

(A) 成分と (B) 成分の合計量100重量部に対して40重量部以下

【0046】

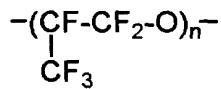
該硬化性組成物は、注入及びその後の熱硬化処理（例えば、120～150℃で1時間加熱）を行うことで上記キャビティ3へ充填される。

【0047】

また、フッ素系ゴム材料としては、(A)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)成分を有する硬化性組成物の硬化物が好適である。

(A) 分子鎖両末端にアルケニル基を有し、下記式で示される主鎖骨格を含む鎖状ポリフルオロジアルケニル化合物 100重量部

【化13】



(C) 1分子中にヒドロシリル基を2個以上有する含フッ素有機ケイ素化合物

(A) 成分中に含まれる全アルケニル基に対してヒドロシリル基が0.8～1.5当量となる量

(D) 触媒量の白金族化合物

(E) 無官能パーフルオロポリエーテル

(A) 成分と (B) 成分の合計量100重量部に対して40重量部以下

(F) 疎水性微粉末シリカ 1～5重量部

(G) 1分子中にトリアルコキシシリル基及び／又はエポキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物 0.1～3.0重量部

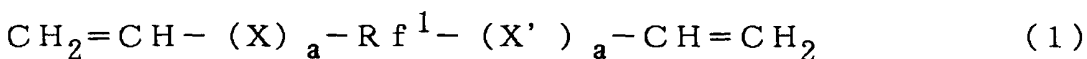
【0048】

上記(A)～(G)成分に加えて、(H)成分としてのカルボン酸無水物を上記(A)成分100重量部に対して0.1～0.5重量部含有する硬化性組成物

も使用することができる。該ゴム組成物は、塗布及びその後の熱硬化処理（例えば、120～150℃で1時間加熱）を行うことで上記キャビティ3へ充填される。一般にハウジング材質としてはPBT又はPPSが使用されるが、ハウジングがPBTの場合には（H）成分がなくてもゴム組成物とは接着するが、PPSの場合には（H）成分がないと接着しない。

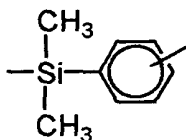
## 【0049】

この場合、上記（A）成分としては、下記一般式（1）で示されるものが好ましい。



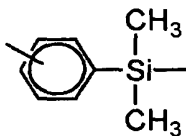
〔式中、Xは、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ （式中、Yは、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

## 【化14】



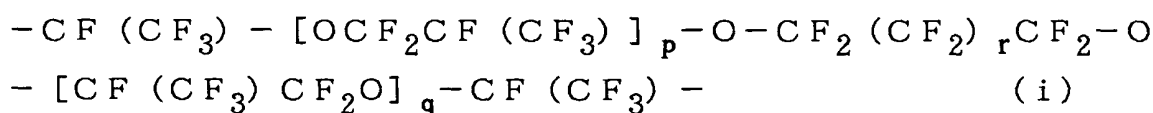
で表される二価の基であり、 $\text{Rf}^1$ は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。）で表される二価の基であり、 $\text{X'}$ は、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y'}$ （式中、 $\text{Y'}$ は、式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

## 【化15】



で表される二価の基であり、 $\text{Rf}^1$ は上記と同じである。）で表される二価の基であり、 $a$ は独立に0又は1であり、

$\text{Rf}^1$ は、下記一般式（i）：

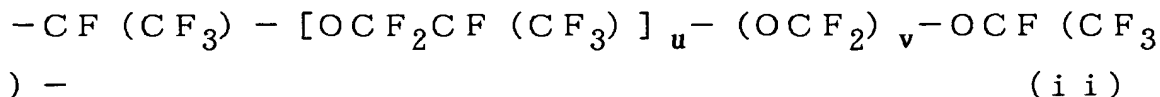


（式中、 $p$ 及び $q$ は1以上の整数であって、かつ、 $p$ と $q$ の和の平均は2～20

0である。また、rは0～6の整数である。）、

又は

下記一般式 (i i) :



(式中、uは1～200の整数、vは1～50の整数である。)

で表される二価の基である。]

#### 【0050】

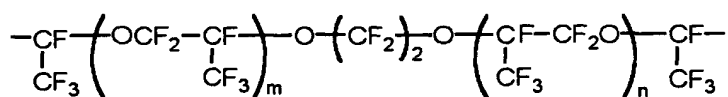
ここで、上記X又はX'に係る $R^1$ としては、水素原子以外の場合、炭素数1～12、特に1～10のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換一価炭化水素基などが挙げられる。

#### 【0051】

$Rf^1$ 基の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる。好ましくは1番目の式の構造の二価の基である。

#### 【0052】

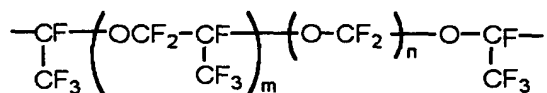
##### 【化16】



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2～200である。)

#### 【0053】

##### 【化17】



(式中、mは1～200の整数、nは1～50の整数である。)

#### 【0054】

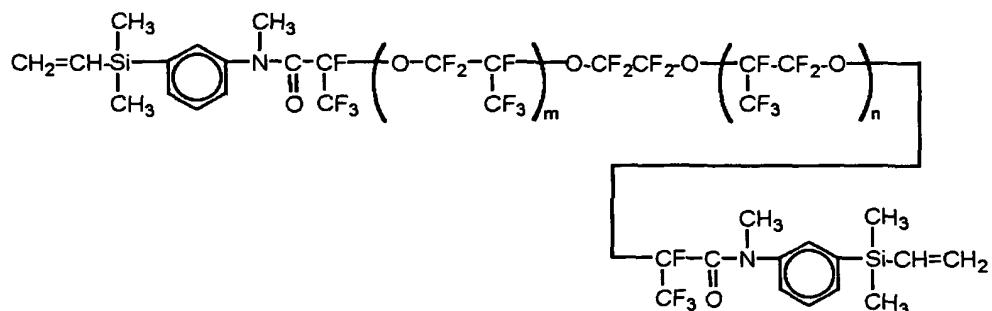
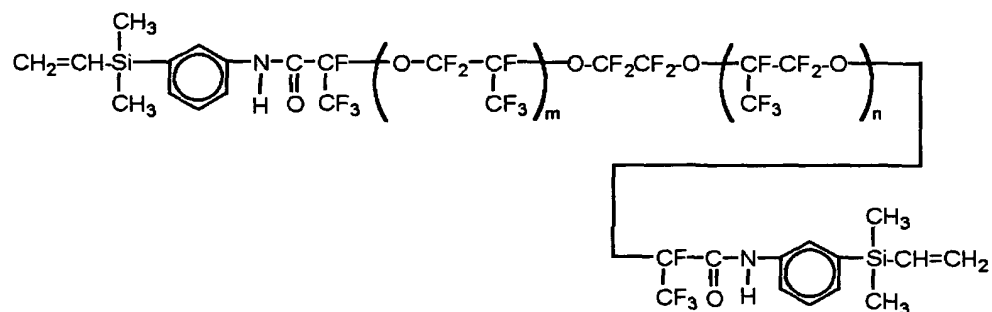
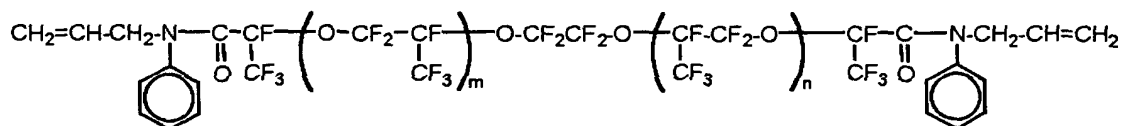
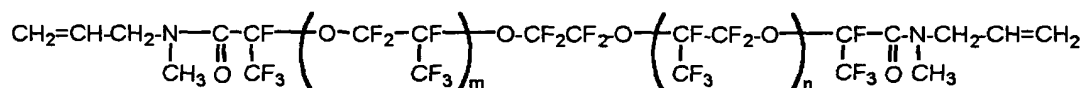
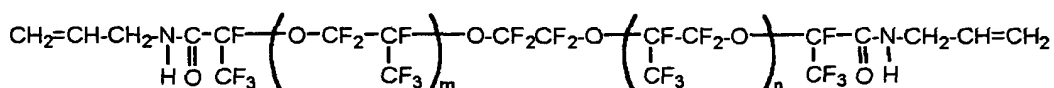
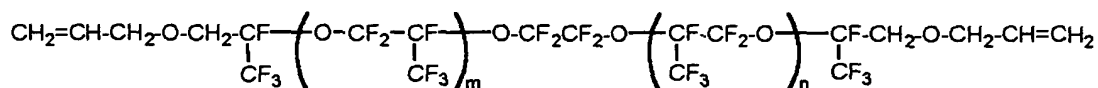
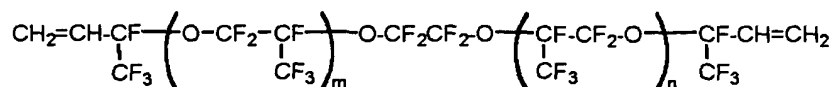
次に、上記一般式(1)で表されるポリフルオロジアルケニル化合物の具体例



としては、例えば、下記のものが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【化 1 8】



(上記式中、 $m$ 及び $n$ は1以上の整数、 $m+n$  (平均) = 2 ~ 200である。)

## 【 0 0 5 6 】

なお、上記式 (1) のポリフルオロジアルケニル化合物の粘度 (23℃) は、5 ~ 100, 000 mPa・s の範囲内にいることが、硬化においても適当な物理的特性を有しているので望ましい。当該粘度範囲内で、用途に応じて最も適切な粘度を選択することができる。

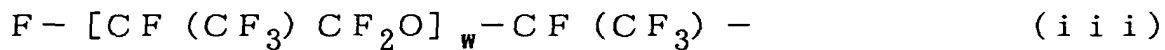
## 【 0 0 5 7 】

次に、(B) 成分としては、下記一般式 (2) で示される側鎖を有する鎖状ポリフルオロモノアルケニル化合物であることが好ましい。



[式中、X' 及び a は上記と同じであり、

Rf<sup>2</sup>は、下記一般式 (iii) :



(式中、w は 1 以上の整数であり、かつ上記 (A) 成分の Rf<sup>1</sup> 基に関する p + q (平均) 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。) ]

## 【 0 0 5 8 】

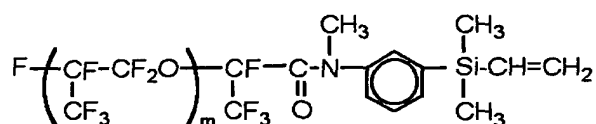
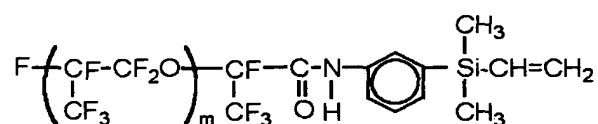
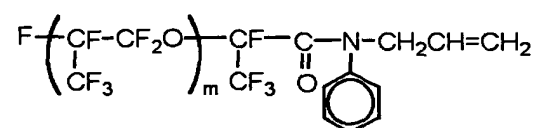
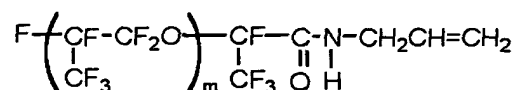
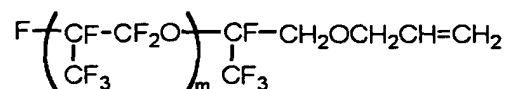
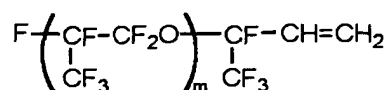
上記 (A) 成分の一方の化合物の Rf<sup>1</sup> 基との関係における、Rf<sup>2</sup> 基の w 及び x に係る限定は、本組成物から低ブリード硬化物を得るために必須の条件である。

## 【 0 0 5 9 】

上記一般式 (2) で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物の具体例としては、例えば、下記のもものが挙げられる (なお、下記 m は、上記要件を満足するものである)。

## 【 0 0 6 0 】

## 【化 1 9】



(上記式中、 $m = 1 \sim 200$ である。)

## 【0061】

上記式(2)のポリフルオロモノアルケニル化合物成分の配合量は、本組成物中の上記(A)成分のポリフルオロジアルケニル化合物100重量部に対して40～160重量部、好ましくは50～150重量部である。また、粘度(23℃)は、ポリフルオロジアルケニル化合物と同様に、5～100,000 mPa・sの範囲であることが望ましい。

## 【0062】

(C)成分であるオルガノヒドロジェンシロキサン化合物は、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を2個以上有する。

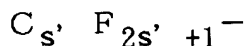
## 【0063】

本発明の(C)成分は、上記(A)及び(B)成分の架橋剤ないし鎖長延長剤

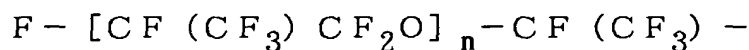
として機能するものであり、また、(A) 及び (B) 成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、1 分子中に 1 個以上のフッ素含有基を有するものが好ましい。

## 【0064】

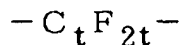
このフッ素含有基としては、例えば、下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



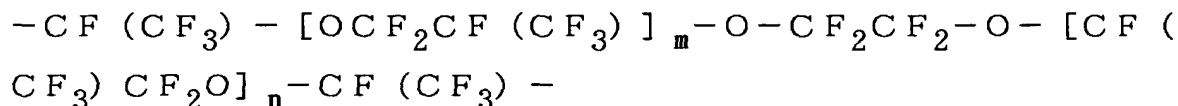
(式中、 $s'$  は 1～20、好ましくは 2～10 の整数である。)



(式中、 $n$  は 2～200、好ましくは 2～100 の整数である。)



(式中、 $t$  は 1～20、好ましくは 2～10 の整数である。)



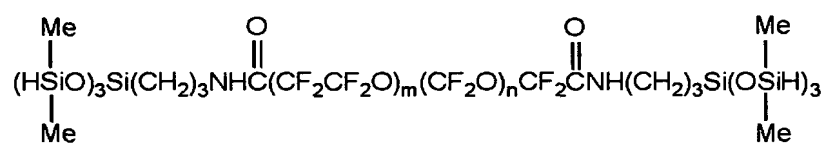
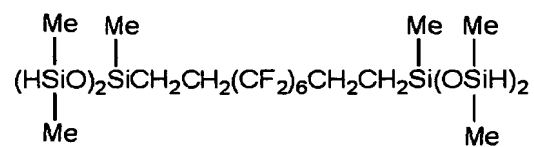
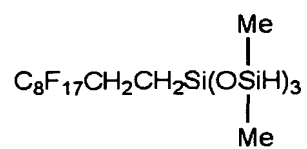
(式中、 $m$  及び  $n$  は 1 以上の整数、 $m+n$  (平均) = 2～200、好ましくは 2～100 の整数である。)

## 【0065】

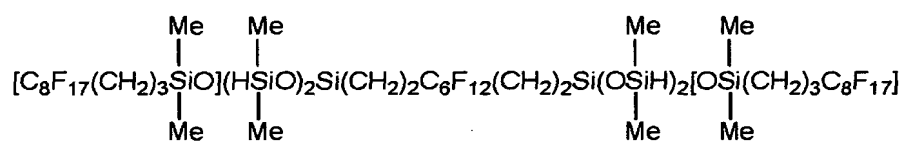
このようなフッ素含有基を有する (C) 成分としては、例えば下記の化合物が挙げられる。なお、これらの化合物は、1 種単独でも 2 種以上併用して用いてもよい。また、下記式において、Me はメチル基、Ph はフェニル基を示す。

## 【0066】

【化 2 0】

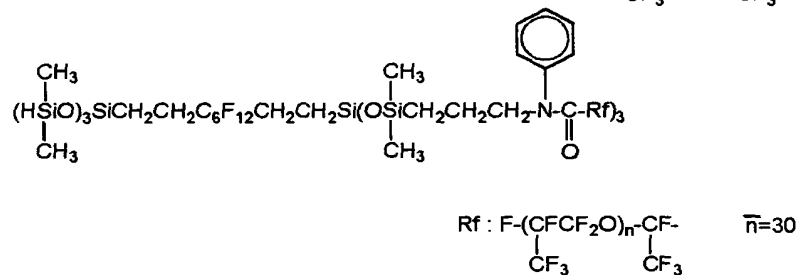
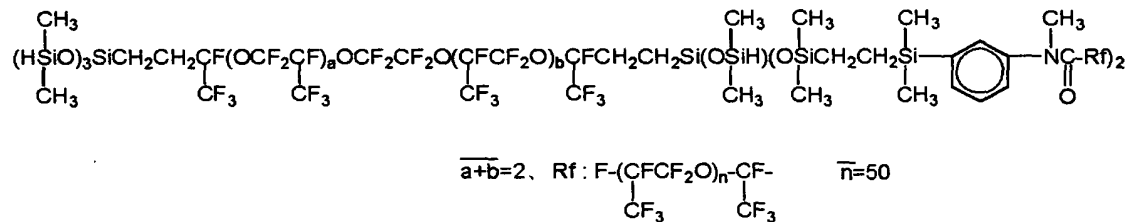
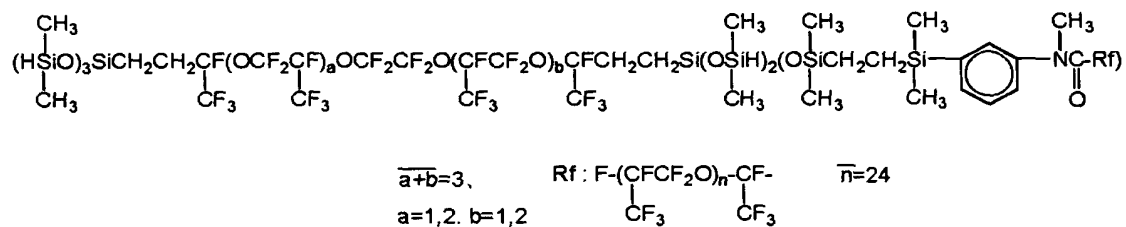


$$\bar{m}=10, \bar{n}=6$$



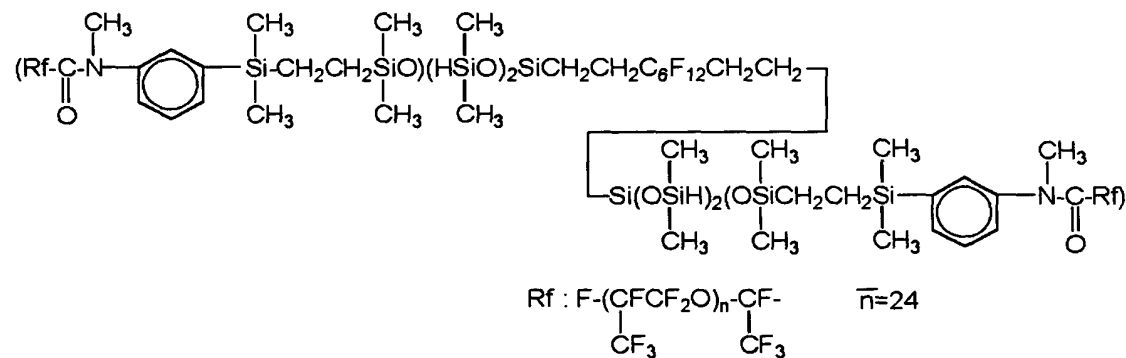
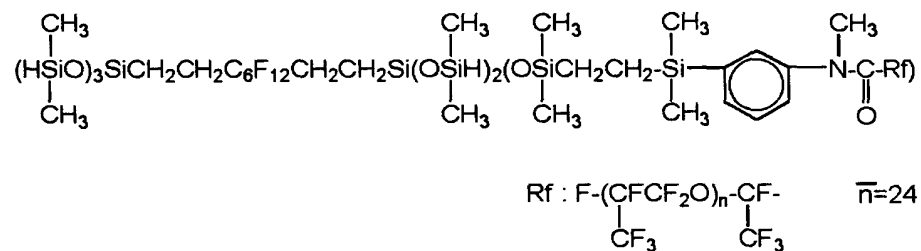
【 0 0 6 7】

【化 2 1】



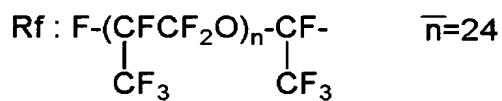
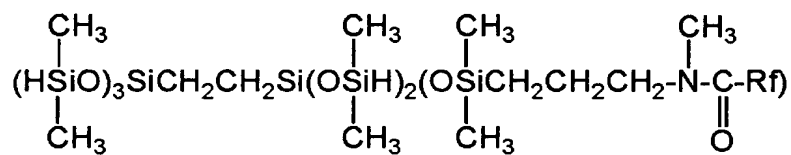
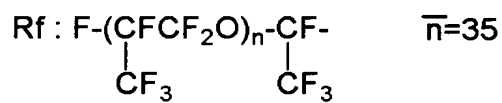
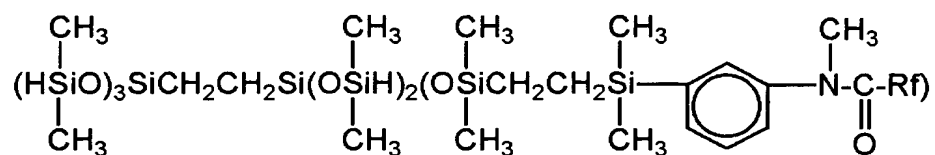
【 0 0 6 8 】

【化 2 2】



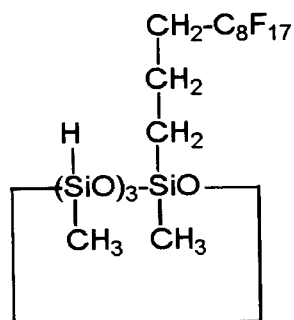
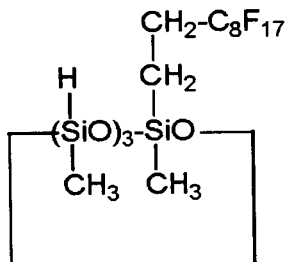
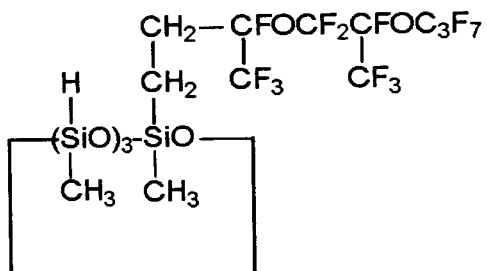
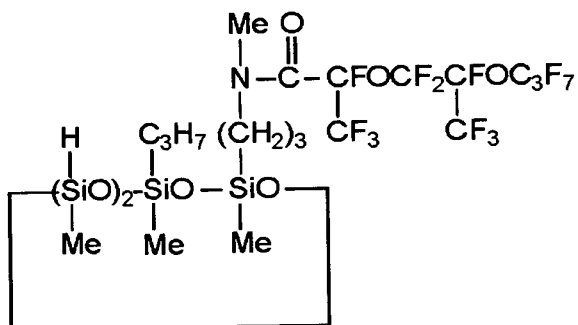
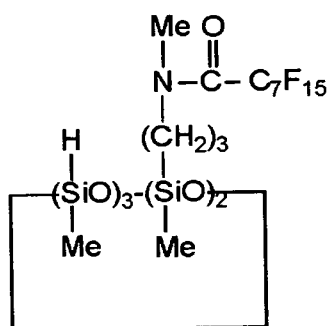
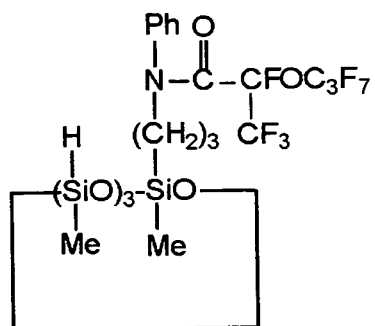
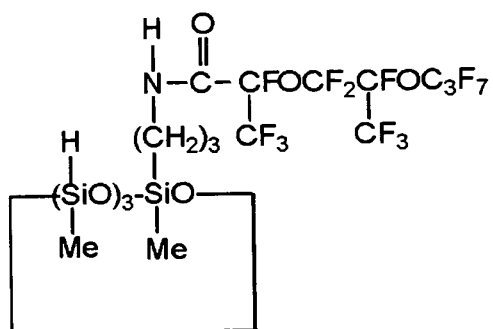
【 0 0 6 9 】

【化 2 3】



【0 0 7 0】

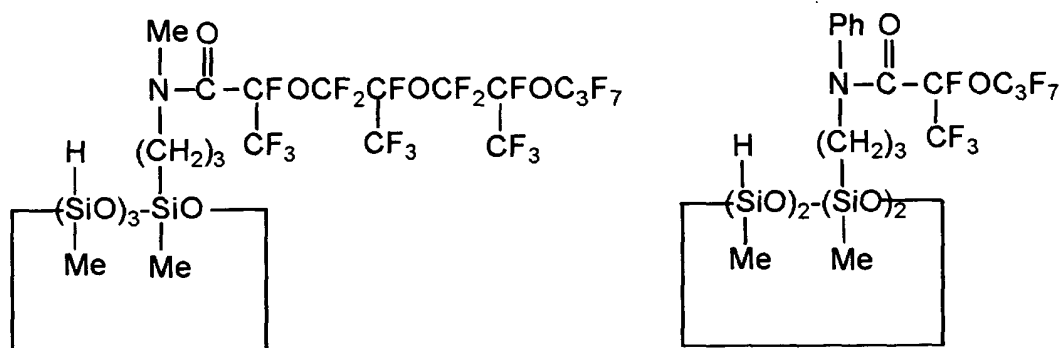
【化 24】



【0071】

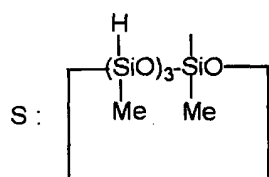
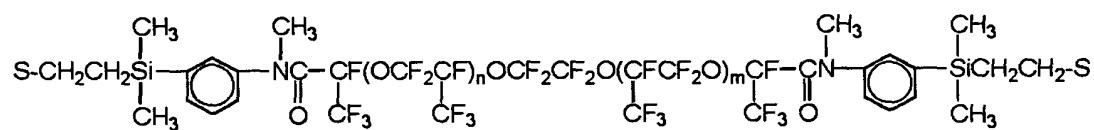


【化 2 5】



【 0 0 7 2】

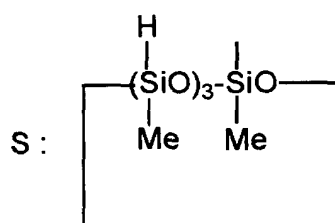
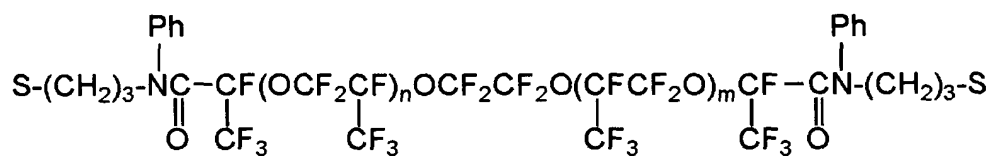
【化 2 6】



$n=1\sim 50, m=1\sim 50, \overline{n+m}=2\sim 50$

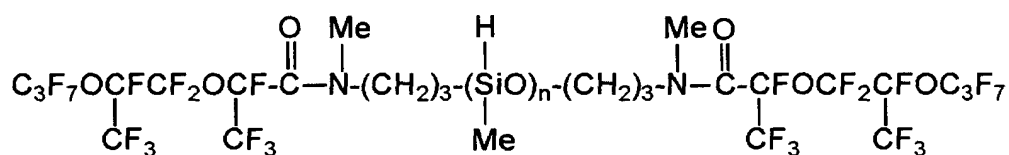
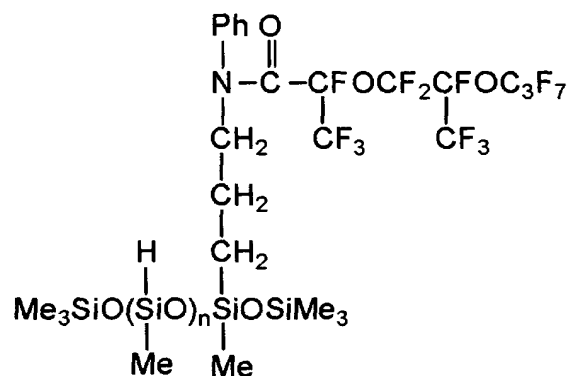
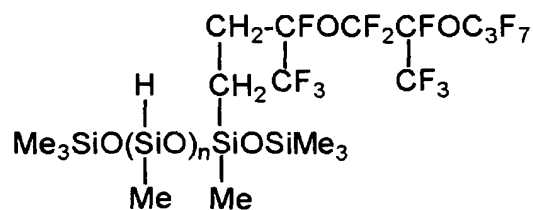
【 0 0 7 3】

【化 2 7】


$$n=1 \sim 50, m=1 \sim 50, \overline{n+m}=2 \sim 50$$

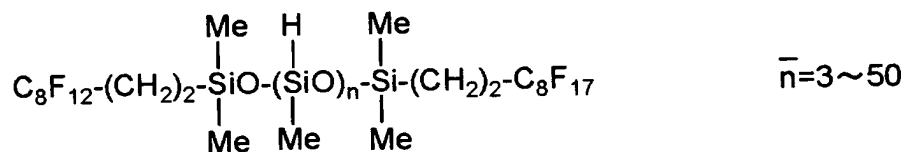
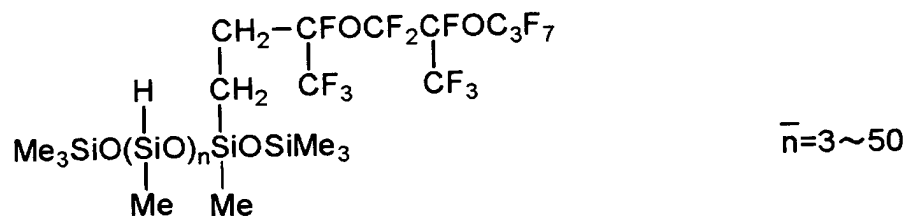
【0074】

【化 2 8】

 $\bar{n}=3\sim 50$ 
$$\bar{n}=3\sim 50$$
 $\bar{n}=3\sim 50$ 

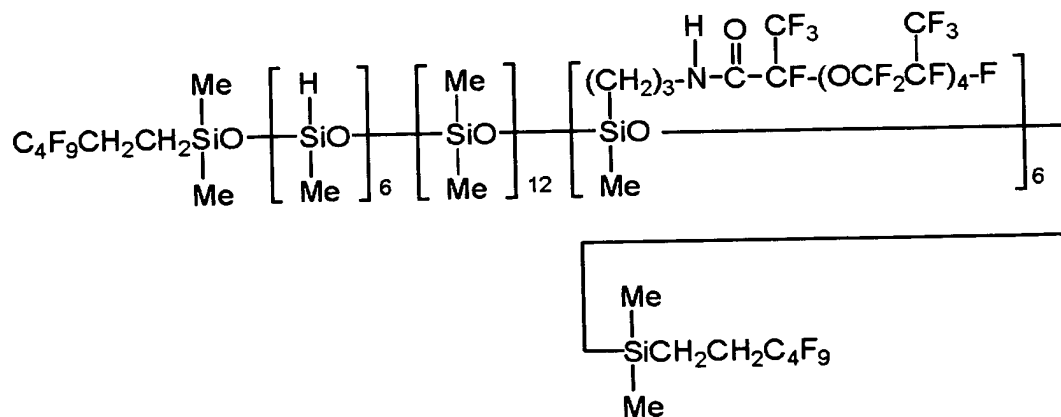
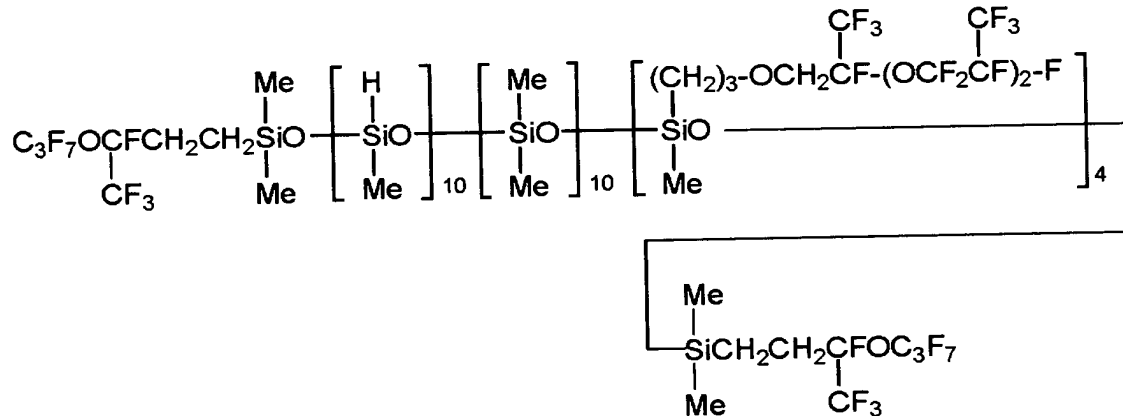
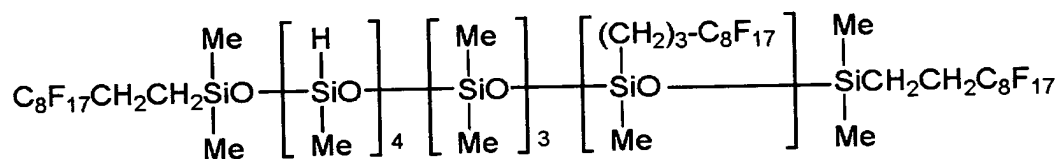
【 0 0 7 5 】

【化 2 9】



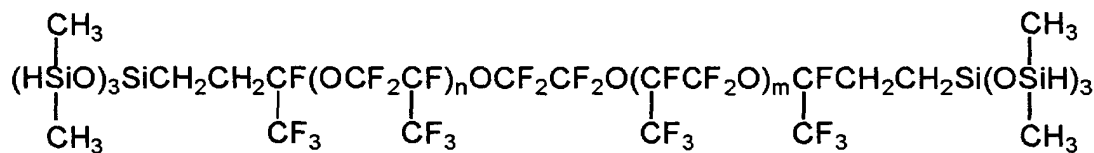
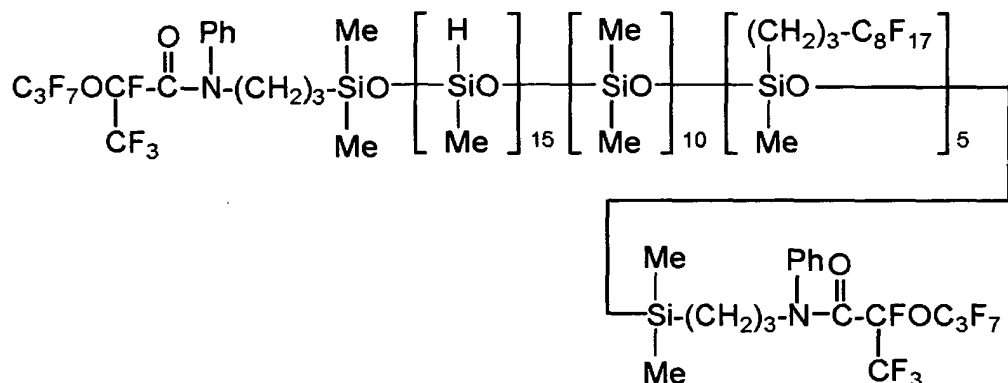
【 0 0 7 6 】

【化 3 0】



【0077】

【化31】



$n=1 \sim 50, m=1 \sim 50, \overline{n+m}=2 \sim 50$

【0078】

上記（C）成分の配合量は、本発明の組成物が硬化する有効量であり、特に本組成物中の上記（A）成分及び（B）成分が有するアルケニル基1当量に対し、

（C）成分のヒドロシリル基（Si-H）が0.8～1.5当量となる量である。ヒドロシリル基（Si-H）が少なすぎると、架橋度合が不十分となる結果、硬化物が得られない場合があり、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう場合がある。

【0079】

本発明の（D）成分の白金族化合物は、（A）及び（B）成分中のアルケニル基と（C）成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒である。この白金族化合物としては、入手が比較的容易である点から、白金化合物がよく用いられる。該白金化合物としては、例えば、塩化白金酸；塩化白金酸とエチレンなどのオレフィン、アルコール、ビニルシロキサン等との錯体；及びシリカ、アルミナ、カーボン等に担持された金属白金を挙げることができる。白金化合物以外の白金族金属触媒としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びパラジウム系

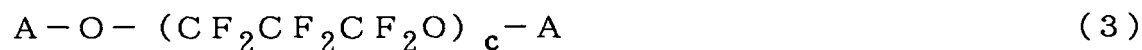
化合物、例えば、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等（なお、前記式中、Phはフェニル基である。）を例示することができる。

## 【0080】

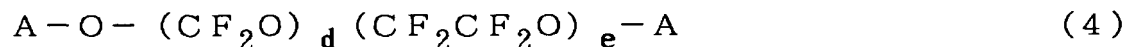
(D)成分の使用量は、触媒量でよいが、例えば(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対して0.1～100ppm（白金族金属換算）を配合することが好ましい。

## 【0081】

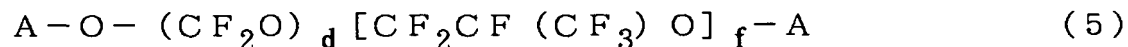
(E)成分としては、下記一般式(3)～(5)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の無官能パーフルオロポリエーテルであることが好ましい。



(式中、Aは独立に式： $\text{CF}_3-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5-$ 又は $\text{C}_3\text{F}_7-$ で表わされる基であり、cは1～200の整数であり、かつ前記(A)成分の $\text{Rf}^1$ 基に関する $p+q$ （平均）及びrの和、 $s+t$ （平均）及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)



(式中、Aは上記と同じであり、d及びeはそれぞれ1～200の整数であり、かつdとeの和は、前記(A)成分の $\text{Rf}^1$ 基に関する $p+q$ （平均）及びrの和、 $s+t$ （平均）及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和以下である。)



(式中、Aは上記と同じであり、d及びfはそれぞれ1～200の整数であり、かつdとfの和は、前記(A)成分の $\text{Rf}^1$ 基に関する $p+q$ （平均）及びrの和、 $s+t$ （平均）及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和以下である。)

## 【0082】

上記(E)成分の無官能パーフルオロポリエーテルの配合量は、上記(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して40重量部以下であるが、より好ま

しくは 5 ～ 4 0 重量部、特に 5 ～ 3 5 重量部である。

【 0 0 8 3 】

次に、(F) 成分の疎水性微粉末シリカとしては、シリコーンゴム用充填剤として公知の B E T 比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である微粉末シリカを疎水化处理したものである。微粉末シリカとしては煙霧質シリカ、沈降性シリカ、コロイドシリカ等が例示される。これらの中で煙霧質シリカが最も好ましい。微粉末シリカの B E T 比表面積は  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、特に  $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。また、上記微粉末シリカの疎水化处理剤としてはオルガノクロロシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザン、線状オルガノポリシロキサン、環状オルガノポリシロキサン等が例示されるが、これらの中ではオルガノクロロシラン、オルガノジシラザンが好ましい。上記疎水性シリカ微粉末は、本発明の組成物への添加前に処理したものが好ましい。

【 0 0 8 4 】

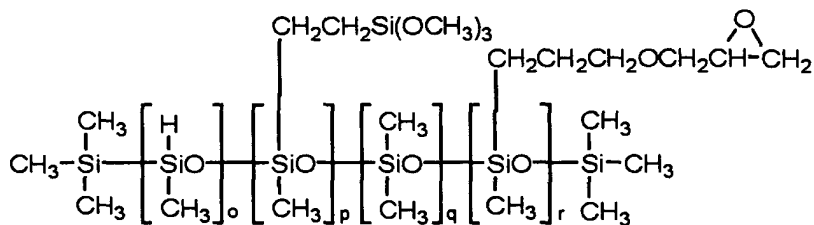
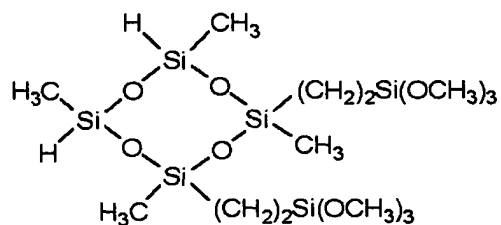
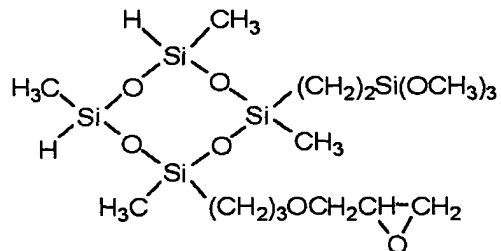
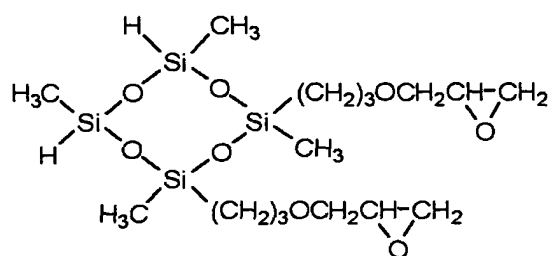
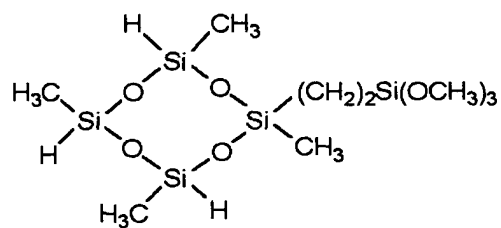
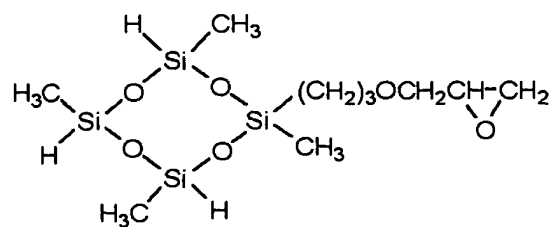
この (F) 成分の配合量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対し、1 ～ 5 重量部の範囲である。1 重量部未満の場合には、該ゴム組成物と前記ゲル組成物を同時に熱硬化させると両者が混合して二層構造が形成できなくなる。5 重量部を超えると該ゴム組成物の流動性が低下し、セルフレベリングが困難となる。また、得られる硬化物の硬さが上昇し、圧力センサ作動中にボンディングワイヤが断線することがある。

【 0 0 8 5 】

(G) 成分の 1 分子中にトリアルコキシシリル基及び／又はエポキシ基を 1 個以上有する有機ケイ素化合物としては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示される。なお、これらの化合物は単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 8 6 】

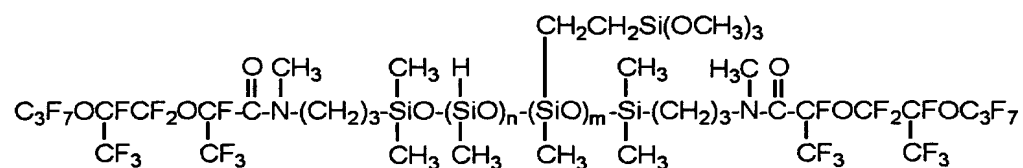
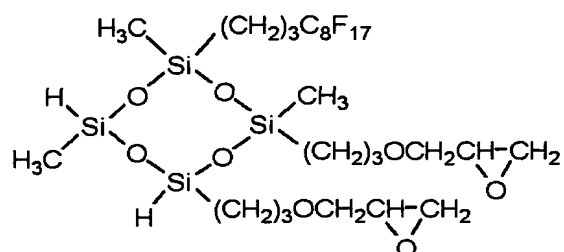
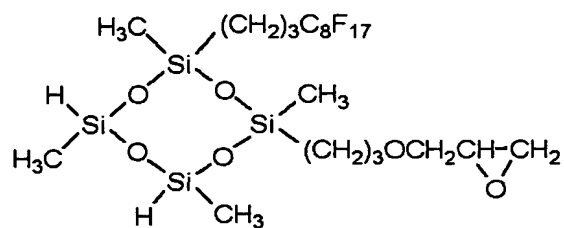
【化 3 2】



(o、q、r は正の整数、p は 0 以上の整数)





C[Si](OC(C)(C)COC(=O)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F)(OC(C)(C)C(F)(F)F)O[Si](C)(C)O[Si](C)(C)O[Si](C)(C)OC(C)(C)COC1OC1

$$\begin{array}{ccccccc} & & & \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17} & & & \\ & & & | & & & \\ & & & \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} & & & \\ & & & | & & & \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - & \left[ \text{Si} - \text{O} \right]_o & - & \left[ \text{Si} - \text{O} \right]_p & - & \left[ \text{Si} - \text{O} \right]_q & - & \left[ \text{Si} - \text{O} \right]_r & - & \text{Si} - \text{CH}_3 \\ & | & & | & & | & & | & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & & & & \end{array}$$

【 0 0 8 9 】

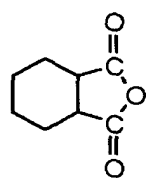
出証特 2003-3009554

吐出装置からの押し出しが困難となり、得られる硬化物の物理的強度も低下するので好ましくない。

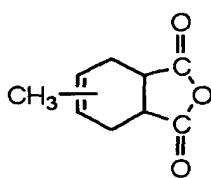
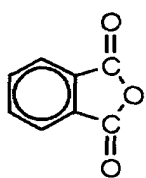
【 0 0 9 0 】

(H) 成分としてのカルボン酸無水物としては、エポキシ樹脂用の硬化剤として使用されているものはすべて包含され、これには次のようなものが例示される。

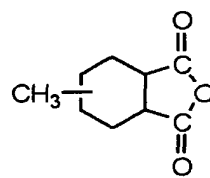
【 化 3 5 】



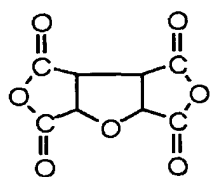
(HHPA)



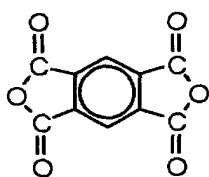
(MeTHPA)



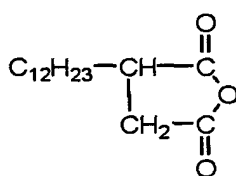
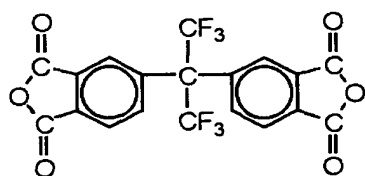
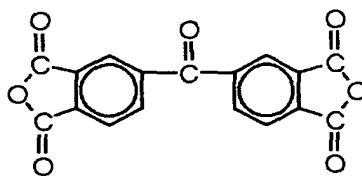
(MeHHPA)



(PMDA)

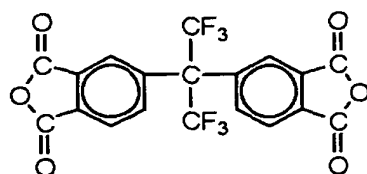


(BTDA)



(DDSA)

特に好ましくは、BTDA及び



である。

【 0 0 9 1 】

上記 (H) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対し、0.1～0.5 重量部の範囲が好ましい。0.1 重量部未満の場合には十分な接着促進効果が得

られず、0.5重量部を超えると得られる硬化物の物理的特性が低下し、また、硬化時に気泡が発生し易い。

#### 【0092】

本組成物においては、上記の成分以外にも、各種配合剤を添加することは任意である。ヒドロシリル化反応触媒の制御剤として、例えば1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等、あるいはポリメチルビニルシロキサン環式化合物、有機リン化合物等が挙げられ、その添加により硬化反応性と保存安定性を適度に保つことができる。無機質充填剤として、例えば酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック等が挙げられ、その添加により本組成物から得られるゲル状又はゴム状硬化物の硬さ・機械的強度を調整することができる。中空無機質充填剤又はゴム質の球状充填剤も添加できる。

#### 【0093】

これらの配合成分の使用量は、得られる組成物の特性及び硬化物の物性を損わない限りにおいて任意である。

#### 【0094】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 〔調製例1〕

下記式A-1で示されるポリマー（粘度2,100cSt）100重量部と下記式E-1で示されるポリマー33重量部にAerosil R-976（日本アエロジル社製）1.5重量部を配合した。更に、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.3重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金原子濃度0.5重量%）0.2重量部、下記式C-1で示される化合物6.2重量部、下記式C-2で示される化合物1.5重量部、下記式G-

1 で示される化合物 1、5 重量部を添加し、均一に混合してゴム組成物 1 を調製した。

次に、得られた組成物を用いて 150℃で 10 分間プレス成型、150℃で 50 分間ポストキュアを行い、ゴム材料 1 を得た。この硬化物について J I S K 6 2 4 9 に準じて物性を測定した。また、ガソリン飽和膨潤率（無鉛ガソリン使用）を J I S K 6 2 5 8（浸漬条件；23℃／168 時間）に準じて測定し、ガラス転移温度を、D S C（示差走査熱量計）により決定した。これらの結果を表 1 に示す。

【0095】

[調製例 2～7]

調製例 1 で用いた化合物 A-1、C-1、C-2、E-1、G-1 及び A e r o s i l R-976 に代えて又はそれと同じ化合物を表 1 に示す割合にて混合し、更に化合物 H を添加して（調製例 5）、ゴム組成物 2～7 を調製した。

次いで、調製例 1 と同様にしてゴム物性、ガソリン飽和膨潤率、ガラス転移温度を測定した。これらの結果も表 1 に示す。

【0096】

[調製例 8]

下記式 A-2 で示されるポリマー（粘度 5,600 c S t）65 重量部と下記式 B で示されるポリマー（粘度 650 c S t）35 重量部に、下記式 E-1 で示されるポリマー 30 重量部、エチニルシクロヘキサノールの 50%トルエン溶液 0.15 重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液（白金原子濃度 3.0 重量%）0.015 重量部、下記式 C-5 で示される化合物 20 重量部を添加し、均一に混合してゲル組成物 1 を調製した。

次に、得られた組成物を 150℃で 1 時間加熱してゲル材料 1 を形成した。このゲル状硬化物の針入度を J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1/4 コーン使用）により測定した。また、調製例 1 と同様にしてガソリン飽和膨潤率、ガラス転移温度を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0097】

[調製例 9～15]

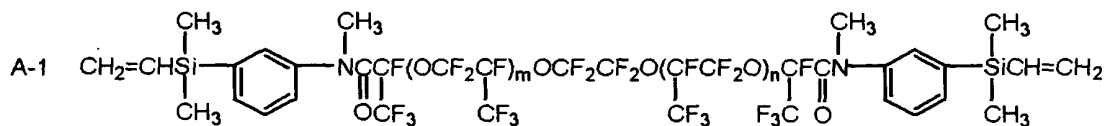
調製例 8 で用いた化合物 A-2、B、C-5、E-1 に代えて又はそれと同じ化合物を表 2 に示す割合にて混合し、ゲル組成物 2～8 を調製した。

次いで、調製例 8 と同様にして針入度、ガソリン飽和膨潤率、ガラス転移温度を測定した。これらの結果も表 2 に示す。

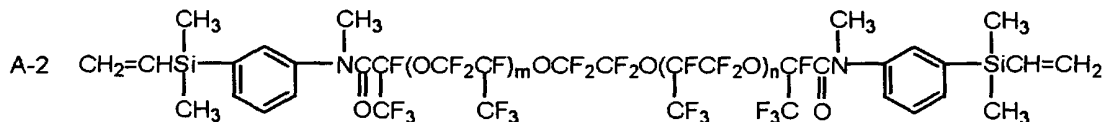
【 0 0 9 8 】

【化 3 6】

(A) 成分

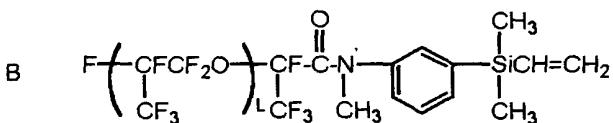


粘度 2,100cSt (m+n(平均)=33)



粘度 5,600cSt (m+n(平均)=98)

(B) 成分

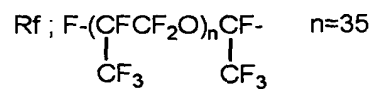
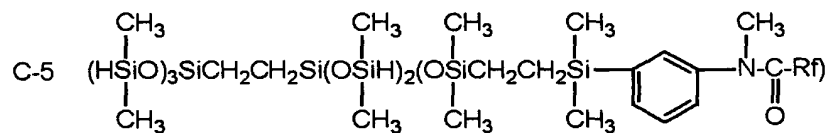
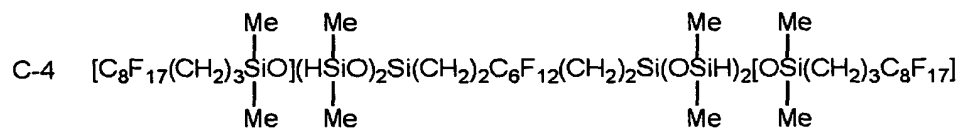
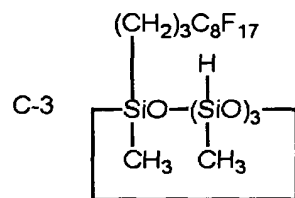
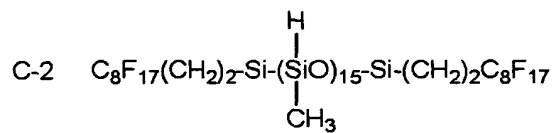
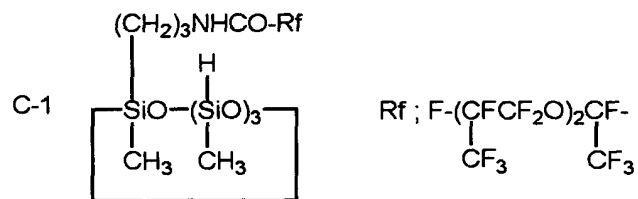


粘度 650cSt (L=24)

【 0 0 9 9 】

【化 3 7】

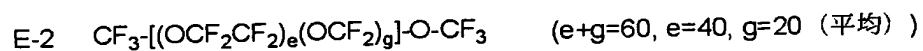
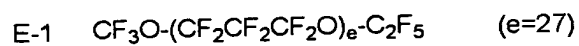
(C) 成分



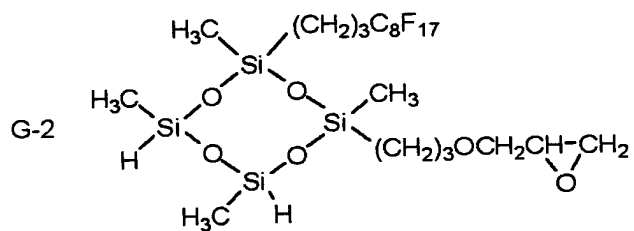
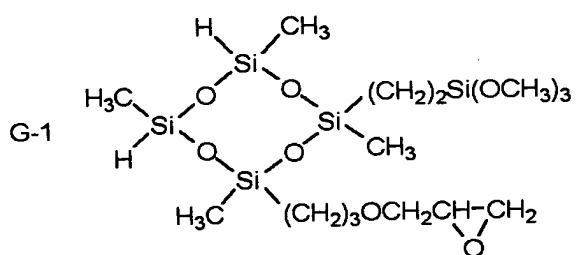
【 0 1 0 0 】

【化 3 8】

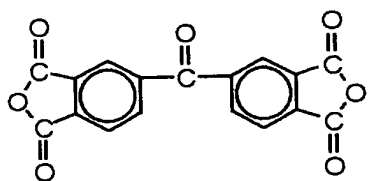
(E) 成分



(G) 成分



(H) 成分



【 0 1 0 1】

【表 1】

(重量部)

| ゴム組成物            | 1                    | 2                    | 3                    | 4                    | 5                    | 6                    | 7                    |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (A)成分            | A-1(100)             | A-1(100)             | A-2(100)             | A-2(100)             | A-2(100)             | A-1(100)             | A-2(100)             |
| (C)成分            | C-1(6.2)<br>C-2(1.5) | C-1(6.2)<br>C-2(1.5) | C-1(1.9)<br>C-2(1.1) | C-2(1.1)<br>C-3(1.7) | C-2(1.1)<br>C-3(1.7) | C-1(6.7)<br>C-2(1.4) | C-2(1.0)<br>C-3(2.0) |
| (E)成分            | E-1(30)              | E-2(15)              |                      | E-1(25)              | E-1(25)              |                      | E-1(30)              |
| (F)成分            | R-976<br>(1.5)       | R-976<br>(2.0)       | R-976<br>(1.5)       | R-972<br>(4.0)       | R-972<br>(2.4)       | R-976<br>(2.5)       | R-972<br>(0.5)       |
| (G)成分            | G-1(1.5)             | G-1(1.5)             | G-1(1.0)             | G-2(2.5)             | G-2(2.5)             | G-1(1.5)             | G-2(2.0)             |
| (H)成分            |                      |                      |                      |                      | 0.3                  |                      |                      |
| 硬さ<br>(デュロメータ A) | 25                   | 30                   | 28                   | 18                   | 13                   | 39                   | 4                    |
| 引張強さ<br>(MPa)    | 0.5                  | 0.7                  | 0.8                  | 0.8                  | 0.5                  | 0.8                  | 0.2                  |
| 伸び率<br>(%)       | 160                  | 140                  | 190                  | 250                  | 240                  | 100                  | 290                  |
| ガソリン膨潤率<br>(%)   | 4.2                  | 4.8                  | 3.4                  | 2.8                  | 3.0                  | 5.0                  | 2.9                  |
| ガラス転移温度<br>(°C)  | -72                  | -49                  | -50                  | -72                  | -73                  | -49                  | -74                  |

【 0 1 0 2 】

【表 2】

(重量部)

| ゲル組成物           | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| (A)成分           | A-2(65) | A-2(64) | A-2(63) | A-2(60) | A-2(59) | A-1(42) | A-2(57) | A-2(45) |
| (B)成分           | B(35)   | B(36)   | B(37)   | B(40)   | B(41)   | B(58)   | B(43)   | B(55)   |
| (C)成分           | C-5(20) | C-5(20) | C-5(22) | C-5(23) | C-5(23) | C-4(14) | C-5(23) | C-5(24) |
| (E)成分           | E-1(30) | E-1(10) | E-1(30) | E-1(30) | E-1(30) | E-2(20) | E-1(30) | E-1(30) |
| 硬さ<br>(針入度)     | 20      | 27      | 34      | 41      | 50      | 56      | 67      | 96      |
| ガソリン膨潤率<br>(%)  | 3.4     | 3.7     | 3.6     | 3.8     | 3.8     | 5.2     | 3.9     | 4.1     |
| ガラス転移温度<br>(°C) | -78     | -61     | -78     | -77     | -77     | -51     | -77     | -77     |

【 0 1 0 3 】



〔実施例 1〕

第 1 実施形態に係る半導体圧力センサ装置（図 1）において、保護材料 7 として表 3 に示すゲル材料を充填してセンサチップ 2 及びボンディングワイヤ 6 を完全に被覆した本発明の圧力センサを製造し、それらを各々ガソリン又は水に 1 週間浸漬した後、取り出した。

次いで、各圧力センサ装置について下記の圧力冷熱サイクルの同時負荷試験を実施して、圧力サイクルによる 1 0 0 万サイクル後におけるゲル材料内の気泡の発生やクラックの発生、ボンディングワイヤの切断、液状化の有無を観察した。それらの評価結果を表 3 に示す。

圧力冷熱サイクル試験条件

圧力サイクル：2，0 0 0 mmHg / 2 秒 ⇔ 1 0 0 mmHg / 2 秒

冷熱サイクル：1 5 0℃ / 6 0 分 ⇔ - 4 0℃ / 6 0 分

【0 1 0 4】

〔実施例 2〕

第 2 実施形態に係る半導体圧力センサ装置（図 2）において、保護材料 7 として表 4，5 に示すゴム材料 7 a 及びゲル材料 7 b を充填してセンサチップ 2 及びボンディングワイヤ 6 を完全に被覆した本発明の圧力センサを製造し、それらを各々ガソリン又は水に 1 週間浸漬した後、取り出した。

次いで、各圧力センサ装置について実施例 1 と同一の条件で圧力冷熱サイクルの同時負荷試験を実施し、実施例 1 と同様な観察を行った。それらの評価結果を表 4，5 に示す。

【0 1 0 5】

【表 3】

| ゲル組成物       | 1  | 2    | 3  | 4  | 5  | 6  | 7    | 8    |
|-------------|----|------|----|----|----|----|------|------|
| 硬さ<br>(針入度) | 20 | 27   | 34 | 41 | 48 | 56 | 67   | 95   |
| 気泡          | 無し | 微少有り | 無し | 無し | 無し | 無し | 多数有り | 多数有り |
| クラック        | 有り | 有り   | 無し | 無し | 無し | 無し | 有り   | 有り   |
| ワイヤ切断       | 有り | 有り   | 無し | 無し | 無し | 無し | 有り   | 有り   |
| 液状化         | 無し | 無し   | 無し | 無し | 無し | 無し | 有り   | 有り   |

【0106】

【表 4】

| ゲル組成物            | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3    |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 硬さ<br>(針入度)      | 34  | 34  | 34  | 34  | 34  | 34  | 34   |
| ゴム組成物            | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7    |
| 硬さ<br>(デュロメータ A) | 25  | 30  | 28  | 18  | 13  | 39  | 4    |
| 気泡               | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 微少有り |
| クラック             | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 有り   |
| ワイヤ切断            | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 有り   |
| 液状化(ゲル)          | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し   |
| ハウジング材料          | PBT | PBT | PBT | PBT | PPS | PBT | PBT  |

【0107】

【表 5】

|                  |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ゲル組成物            | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| 硬さ<br>(針入度)      | 48  | 48  | 48  | 48  | 48  | 48  | 48  |
| ゴム組成物            | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 硬さ<br>(デュロメータ A) | 25  | 30  | 28  | 18  | 13  | 39  | 4   |
| 気泡               | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 有り  |
| クラック             | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 有り  |
| ワイヤ切断            | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 有り  | 有り  |
| 液状化(ゲル)          | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  | 無し  |
| ハウジング材料          | PBT | PBT | PBT | PBT | PPS | PBT | PBT |

## 【発明の効果】

本発明によれば、圧力変化や温度変化を受けるだけでなく、ガソリン蒸気、水蒸気、酸性排気ガス等の雰囲気曝される使用条件下でも保護材料内の気泡生成が抑制され、それにより動作信頼性、耐久寿命が向上した半導体圧力センサ装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の第 1 実施形態に係る半導体圧力センサ装置の要部縦断面図である。

## 【図 2】

本発明の第 2 実施形態に係る半導体圧力センサ装置の要部縦断面図である。

## 【符号の説明】

- 1   ハウジング
- 2   センサチップ
- 3   キャビティ
- 4   インサートピン（リード）
- 5   台座
- 5 a   接着剤
- 6   ボンディングワイヤ

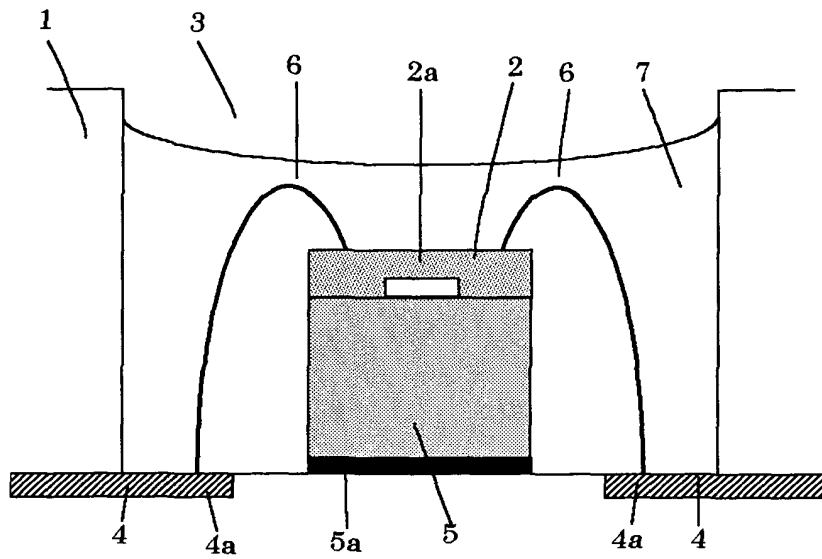
7 保護材料

7 a 第 1 の保護材料

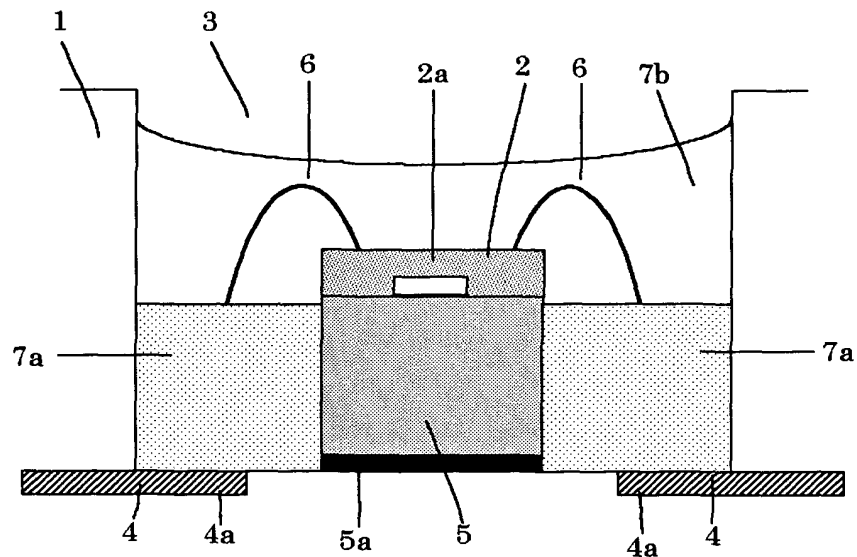
7 b 第 2 の保護材料

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 キャビティを有するハウジング、該キャビティ内部にマウントされた圧力検出用半導体センサチップ、圧力検出信号を導出するリード、前記センサチップと前記リードとを電氣的に接続するボンディングワイヤを具備し、前記センサチップのセンシング部、前記リード、前記ボンディングワイヤが電気絶縁性のフッ素系ゲル材料で被覆保護された半導体圧力センサ装置において、前記フッ素系ゲル材料が、J I S K 2 2 2 0 稠度試験法（1 / 4 コーン使用）で規定される針入度が3 0 ～ 6 0、ガラス転移温度が- 4 5 ℃以下、2 3 ℃におけるガソリン飽和膨潤率が7 重量%以下である半導体圧力センサ装置。

【効果】 本発明によれば、動作信頼性、耐久寿命が向上した半導体圧力センサ装置を提供することができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
氏 名 信越化学工業株式会社